

鸟粪石成粒法回收污泥液中的磷及颗粒品质表征

李咏梅, 平倩, 马璐艳

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 为了探究鸟粪石(MAP)结晶成粒法回收污泥液中磷的效果, 首先利用模拟污泥发酵液分析了鸟粪石成粒最佳工况, 进而研究了污泥脱水液中磷回收及鸟粪石生长情况. 采用模拟发酵液得出鸟粪石成粒最优条件为: pH 为 8.2, 水力停留时间(HRT)为 41 min, 上升流速为 $400 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, 磷氮摩尔比为 1:6, 此时形成的鸟粪石最大粒径在 4~5 mm 之间, 纯度均在 97.5% 以上, 硬度达到 $(43.8 \pm 1) \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$. 在最优条件下, 回收污泥脱水液中的磷, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 最高去除率可达 90.5%. 并发现高浓度悬浮固体(SS)不利于鸟粪石生成, 且培养时间延长不能有效增加各离子去除率及鸟粪石粒径, 颗粒最大粒径在 2.0~3.2 mm 之间, 纯度在 80% 以上(悬浮固体质量浓度小于 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 颗粒重金属含量符合国家对化肥中重金属含量的规定.

关键词: 鸟粪石成粒; 磷回收; 最佳条件; 颗粒品质; 污泥脱水液

中图分类号: X703

文献标志码: A

Struvite Pellet Crystallization for Phosphorus Recovery from Sludge Liquor and Characterization of Pellet Quality

LI Yongmei, PING Qian, MA Luyuan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to explore the recovery of phosphorous from sludge liquor using struvite(MAP) pellet crystallization, the synthetic sludge fermentation liquid was first used to obtain the optimal conditions for struvite pellet formation, and then the recovery of phosphorous and growth of struvite fed with sludge dewatering liquor was investigated. When fed with synthetic fermentation liquid, the optimal conditions for struvite pellet formation were as follows: pH was 8.2; hydraulic retention time (HRT) was 41 min; inflow rising velocity was $400 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, and phosphorus to nitrogen molar ratio was 1:6. The maximum struvite particle size

reached 4~5 mm; the purity was all above 97.5%; the particle hardness was $(43.8 \pm 1) \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$. Under the above optimal conditions, real sludge dewatering liquor was used to recover phosphorus. The highest removal efficiency of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ could reach 90.5%. High concentration of suspended solid (SS) went against the formation of struvite, and the extension of incubation time could not effectively increase the removal efficiencies of ions and struvite particle size. The maximum particle size was 2.0~3.2 mm while the purity of harvested pellets was more than 80% ($\rho_{\text{SS}} < 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The concentrations of heavy metals were below the limits of heavy metal contents for fertilizer standards in China.

Key words: struvite pellet crystallization; phosphorus recovery; optimal conditions; pellets quality; sludge dewatering liquor

磷是一种不可再生资源, 自然界中的磷经使用后最终约 80% 随生活污水排放. 通过技术手段从污水中回收利用磷, 实现再生循环, 是值得深入研究的课题.

国内外许多研究人员已对磷回收进行了研究, 采用的方法有化学沉淀法、结晶法、强化生物除磷工艺、吸附/解吸附法等^[1], 其中鸟粪石(MAP)结晶法除磷技术成为研究热点. Hutnik 等^[2]采用 MAP 结晶法回收磷矿制肥工业废水中的磷, PO_4^{3-} 质量分数从 44.5% 降至 0.092%, 除磷效果显著; 沈春花等^[3]以 MAP 形式从剩余污泥中回收氮磷, 磷回收率可达 82%. 虽然在国内外研究中磷去除率较高, 但生成的 MAP 多为粉末状, 其粒径多以 μm 计, Hutnik 等^[2]的研究中平均粒径在 25~37 μm 之间, Ali 等^[4]的研究中平均粒径为 161.63 μm . 这种细小的颗粒难以从水中分离, 极易随水流失, 且易堵塞管道^[5]. 常采用的收集方法有外加过滤单元^[6]或添加絮凝剂^[7]收集, 此类方法增加了技术成本. MAP 结晶成粒技术

收稿日期: 2013-09-26

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划(2011AA060902); 上海市国际科技合作基金(11230700700)

第一作者: 李咏梅(1968—), 女, 工学博士, 教授, 博士生导师. 主要研究方向为污水处理与资源化. E-mail: liyongmei@tongji.edu.cn

是利用污水中高浓度氮磷形成 MAP 颗粒,粒径可达毫米级,具有设备操作简单易行、回收产品纯度高、硬度大、便于收集和运输等优点,有极高的商业利用价值.目前只有少数学者专门对 MAP 结晶成粒技术进行了研究^[8-9],而对于颗粒品质还有待于利用新的分析技术进一步深入表征.

1 试验材料和方法

1.1 试验水质

本试验采用两种不同的水质,分别是模拟污泥

发酵液和实际污泥脱水液.采用模拟污泥发酵液进行试验时,因其他离子及不确定因素干扰小,可较准确地确定 MAP 成粒最佳条件.因难以获得大量污泥发酵液,本研究采用含磷量较高的污泥脱水液进行进一步试验,对比 MAP 颗粒形成情况.

模拟污泥发酵液采用自来水配制, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均质量浓度 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均质量浓度 $406 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.污泥脱水液取自上海某城市污水处理厂,各指标见表 1,表中,TN 为总氮,TOC 为总有机碳,VFA 为挥发性脂肪酸,SS 为混合液悬浮固体,STP 为溶解性总磷.

表 1 实际污泥脱水液水质指标

Tab.1 Characteristics of the real sludge dewatering liquor

质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)									
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	STP	TN	TOC	VFA	SS	pH
98~167	21~49	25~54	64~88	110~174	26~53	77~100	58~71	31~251	6.5~7.2

模拟发酵液的试验中外加 Mg^{2+} 质量浓度 $127 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,外加碱液摩尔浓度 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;进行污泥脱水液的试验时,将脱水液静沉 12 h 后采用 500 目筛网过滤,去除较大的悬浮固体,避免大颗粒对 MAP 生成的影响^[10],外加 Mg^{2+} 质量浓度 $93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,外加碱液摩尔浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 试剂与水质分析方法

试验采用磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)为磷源,氯化铵(NH_4Cl)为氮源,六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为镁源,氢氧化钠溶液为外加碱液.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定(UV-754), $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定(UV-754),金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent-ICP-720ES)测定.

1.3 试验装置与运行

试验装置为流化床反应器(图 1),主要包括流化床柱体、沉淀池、pH 监测系统和自动加药系统 4 部分.废水由底部的入水口进入反应器,在进水区与外加镁液迅速混合.随着晶体尺寸增大,可以克服上升水流的作用落入反应器底部.反应器每周期连续运行 4~12 d,每隔 24 h 取进水、流化床出水、沉淀池最终出水和回流水,测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 Mg^{2+} 等的含量,MAP 颗粒从收集区取出.

模拟发酵液的试验中,研究 pH 值、水力停留时间、上升流速和进水磷氮摩尔比对 MAP 成粒的影响,每变化一个条件运行 4 d.初始运行工况为:进水流量(45 ± 5) $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,水力停留时间(HRT,以 t_{HR} 表示)2h,上升流速 $200 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,各物质摩尔

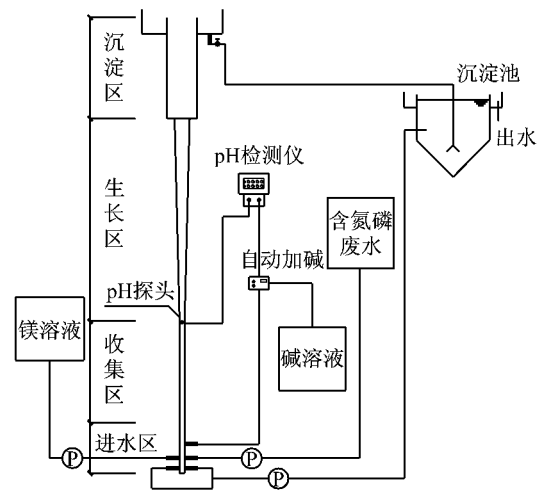


图 1 MAP 结晶成粒装置图

Fig.1 Schematic diagram of bench-scale struvite pellet crystallization reactor

比 $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} = 1 : 6 : 1$. 每进行一个条件的研究后,在得出的该最优条件下进行下一个条件的试验.

1.4 MAP 颗粒品质表征方法

晶体总体积生长速率为颗粒体积差与时间的比值. MAP 平均粒径计算如下:将颗粒采用不同目数的筛子逐级筛取,称量不同粒径区间内的 MAP 质量,则平均粒径为 $\sum_{i=1}^8 \left(\frac{a_i - b_i}{2} \right) \cdot \omega_i$,其中 a_i 、 b_i 分别为粒径区间边界值, ω_i 为此区间颗粒质量百分比. MAP 纯度计算公式^[11]为

$$\mu_{\text{MAP}} = \frac{n_{\text{N}} \cdot M_{\text{MAP}}}{m_{\text{c}}} \times 100\%$$

式中: μ_{MAP} 为 MAP 纯度; n_{N} 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 摩尔数; M_{MAP} 为 MAP 摩尔质量; m_{c} 为 MAP 质量. 利用 X 射线衍射 (XRD, D8-Advance)、数显显微维氏硬度计 (402SXV 型) 和扫描电子显微镜 (PHILIPS-XL30) 对 MAP 样品进行表征分析.

2 结果与讨论

2.1 利用模拟污泥发酵液确定 MAP 成粒最佳条件

2.1.1 pH 的影响

随着 pH 升高, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 和 Mg^{2+} 的去除率均提高 (图 2). pH 为 7.5~8.2 时, 随着 pH 升高, 溶液过饱和度增加, 有利于 MAP 生成, 进而各离子去除率升高; pH 为 8.5~9.5 时, 溶液处于极度过饱和状态, pH 增加对各离子去除率无明显提高^[8]. 另外, pH 为 8.2 时晶体平均粒径 (1.1 mm) 和总体积生长速率 ($2.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) 达到最大. 因此, 选择 pH=8.2 为 MAP 结晶成粒最佳条件.

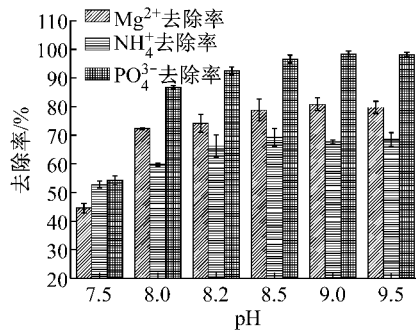


图 2 不同 pH 条件下各离子去除率
Fig.2 The removal efficiencies of PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} at different pHs

2.1.2 HRT 的影响

不同 HRT 条件下, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率没有明显变化, MAP 平均粒径与溶液过饱和度的变化趋势相似 (图 3). t_{HR} 由 129 min 降至 64 min 时, 两者都有略微增加; t_{HR} 由 64 min 降至 29 min 时, 两者均有明显增加. 这是因为溶液过饱和度越高, 形成 MAP 的推动力就越大, 使晶体生长速率越大, 因而颗粒粒径也越大. 由于 t_{HR} 为 29 min 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率较低, 且此时反应器出水变浑浊, 形成的颗粒表面较粗糙, 故选择 t_{HR} 为 41 min 为最佳工况.

2.1.3 水流上升流速的影响

不同的水流上升流速 (220, 300, 400, 500 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$) 下, 各离子去除率无明显变化, 但 MAP 平均粒径随上升流速增加呈先增大后降低的趋势. 这是

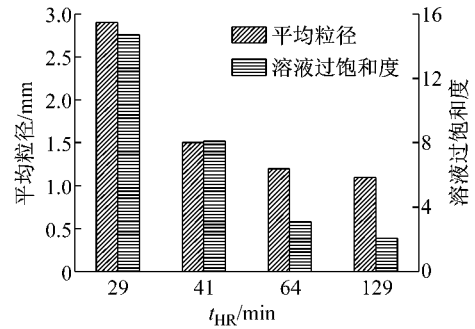


图 3 不同 t_{HR} 条件下颗粒平均粒径与溶液过饱和度
Fig.3 The average particle size and supersaturation ratio at different t_{HR}

因为增加上升流速有利于改善反应器内液体湍流程度, 增加各离子形成 MAP 的有效碰撞几率, 从而使颗粒平均粒径增大, 但并未促进 MAP 生成反应向正方向进行. 另外, 在试验中流速为 $500 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时出现了颗粒破碎现象, 说明上升流速过高不利于 MAP 颗粒生长. 综合考虑颗粒生长和品质等因素, 选定进水区最佳上升流速为 $400 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.1.4 磷氮摩尔比的影响

$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 与 Mg^{2+} 的去除率随磷氮摩尔比减小而升高 (图 4). 由 MAP 生成反应可知, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的升高有利于反应向正方向进行, 从而使 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 与 Mg^{2+} 去除率升高. Korchef 等^[12] 的研究也表明: $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度过量有利于 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除, 也有利于 MAP 晶体的形成. 综合考虑三种离子的去除率, 选择磷氮摩尔比 (P : N) 为 1 : 6 为最佳条件.

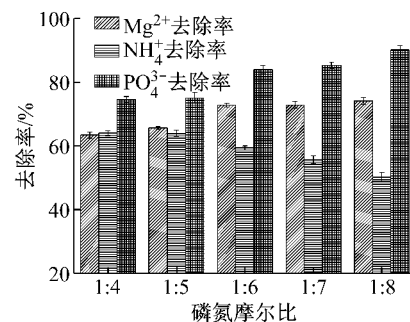


图 4 不同磷氮摩尔比下各离子去除率
Fig.4 The removal efficiencies of PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} at different P/N molar ratios

2.2 模拟发酵液最佳工况下颗粒品质表征

2.2.1 晶体总体积生长速率

将反应器连续运行 12 d, 晶体总体积生长速率整体出现先升高后降低的趋势. 培养第 2 d、3 d、4 d 时生长率较高, 随着培养天数增多, 颗粒粒径逐渐增大, 由斯托克斯公式 (颗粒沉降速度与颗粒直径的平

方成正比)可知,当颗粒直径不断增加时,上升流速随之减慢,使生长区上部颗粒的接触时间随之增大,导致颗粒结块几率增大^[9]. 培养第 5 d 后出现了颗粒局部结块现象,第 8 d 后此现象更为明显,导致晶体总体积生长率下降. 试验中 MAP 最大体积生长速率为 $18.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,说明颗粒生长状况良好.

2.2.2 粒径和纯度

试验得出 MAP 的平均粒径可达 3.52 mm,单个颗粒的最大粒径在 4~5 mm 之间. 测得不同条件下生成的 MAP 纯度都大于 97.5%,说明生成的 MAP 纯度都较高. 同时,对收获的 MAP 进行了 XRD 分析. 由图 5 可以看出,收获颗粒的 XRD 图谱与 MAP 标准图谱的匹配度较高,进一步验证了生成的 MAP 颗粒有较高的纯度.

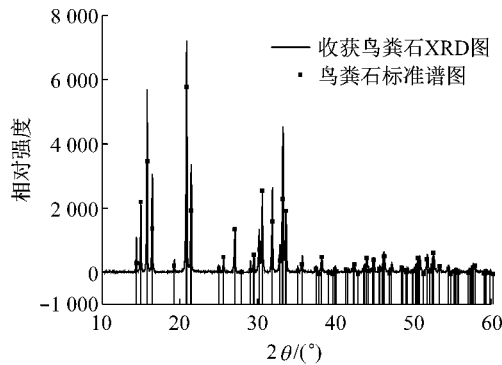


图 5 收获的鸟粪石 XRD 图

Fig.5 XRD diffractogram of the harvested struvite pellets

2.2.3 硬度

MAP 硬度越高,收集和运输越方便. 比较环氧树脂包埋后颗粒样品照片(图 6)可知:当颗粒生长时间为 4 d 时,颗粒中包裹着晶核的外层结构不密实,且最外层不光滑;而当颗粒生长时间增至 8 d 时,颗粒外层形成了明显的光滑外壳,并且包裹着晶核的颗粒外层排列较紧密.

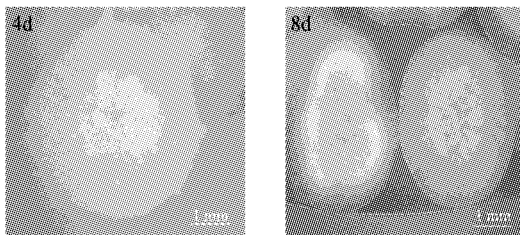


图 6 环氧树脂包埋后的颗粒样品

Fig.6 Pellets samples after epoxy resin embedded

测量晶体内部硬度时发现:颗粒生长时间为 4 d 和 6 d 时,MAP 颗粒的内部分散着许多块状物质,

而块状物质的硬度在 $(42.3 \pm 3) \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 范围内. 颗粒生长时间大于 8 d 时,也存在此种现象. 由此说明,即使颗粒破碎,剩余的破碎颗粒也具有一定硬度,在实际使用中具有一定的缓释作用.

2.2.4 晶体形貌特征

MAP 颗粒的扫描电镜(SEM)图如图 7 所示. 25 倍放大图中可看出颗粒表面光滑致密;放大 1 000 倍时,看到形成的晶型呈棒状,其形状和表面特性与 Le Corre 等^[13]报道的 MAP 晶体相似;从 5 000 倍放大图中可以看到颗粒内部存在层片状,说明颗粒是以层片状方式生长,且层片物质内晶体排列规律、整齐紧密;从 MAP 颗粒剖面图(100 倍放大图)也可以看到从颗粒中心到表层存在明显的层状结构,层状结构越多,形成的颗粒直径越大. 研究表明,试验得到的晶体质地紧密,便于收集和运输,是优质的 MAP 结晶产品.

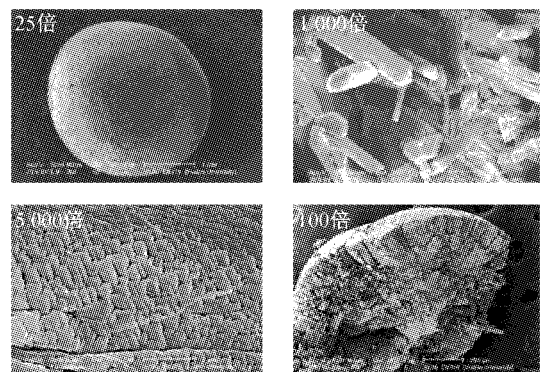


图 7 收获鸟粪石颗粒的 SEM 图

Fig.7 SEM images of the harvested struvite pellets

2.3 MAP 成粒法回收实际污泥脱水液中的磷

试验后续采用污泥脱水液研究在最佳工况下 MAP 颗粒形成情况,试验时对于脱水液中不足的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用化学试剂补足.

2.3.1 不同培养天数下 MAP 颗粒生长情况

在处理污泥脱水液时, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 最高去除率可达 90.5%. 通过对比不同培养天数下模拟发酵液和污泥脱水液形成的颗粒粒径及纯度(表 2)得出,污泥脱水液形成的颗粒粒径随培养时间增加并无明显增大. 可能的原因是:(1)脱水液中含有一定悬浮固体,阻碍了离子间有效接触,且部分细小的 SS 裹夹在颗粒中,即 SS 存在不利于 MAP 颗粒生长;(2)脱水液形成的颗粒表面较为粗糙,且形状不规则,在收集和晾干装袋的过程中颗粒之间相互碰撞,表面细碎的物质脱落,从而导致颗粒粒径进一步减小. 另外,脱水液水质复杂, Ca^{2+} 含量较高,导致无定形磷酸钙

(ACP)等与 MAP 共沉淀^[14],致使 MAP 纯度降低。

表 2 两种污泥液形成的颗粒性质对比

Tab.2 Comparison between the pellet characteristics of the two different sludge liquids

污泥液	培养时间 /d	平均粒径 /mm	最大粒径 /mm	纯度 /%	磷去除率 /%
模拟发酵液	4	2.31	2.0~3.20	98.2	92.5
	6	2.74	3.2~4.0	98.2	92.2
	8	3.01	3.2~4.0	97.9	88.9
污泥脱水液	4	1.41	2.0~3.2	96.6	90.5
	6	1.53	2.0~3.2	96.4	90.0
	8	1.63	2.0~3.2	94.9	84.3

2.3.2 不同悬浮固体浓度对 MAP 形成的影响

相同工况下,随着 SS 质量浓度增大, PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 的去除率不断下降(图 8)。这是因为 SS 的存在使离子间相互碰撞的几率降低,不利于离子在晶核上的吸附。另外,部分 SS 附着在颗粒表面阻碍了 MAP 形成,从而导致去除率降低,也导致形成颗粒的粒径和纯度降低(图 9)。 Mg^{2+} 去除率较稳定,并没有随着 SS 质量浓度 ρ_{SS} 增高而降低,可能是由于脱水液本身性质复杂,含有的杂质离子较多,会与 Mg^{2+} 形成沉淀而将其去除,如生成水镁石等^[14]。

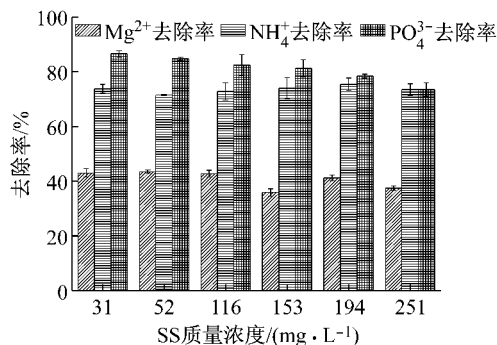


图 8 不同 SS 质量浓度下各离子去除率

Fig.8 The removal efficiencies of PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} under different ρ_{SS}

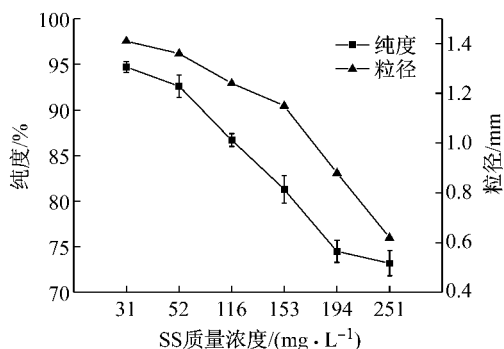


图 9 不同 SS 质量浓度下形成的鸟粪石平均粒径和纯度

Fig.9 Average particle size and purity under different ρ_{SS}

SS 质量浓度较高 ($\rho_{\text{SS}} > 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, MAP 颗粒粒径减小较快,纯度也较低 ($< 80\%$),反应器生长区上部出现了小颗粒结块现象,严重影响了颗粒生长和反应器的流化作用,且运行一段时间后反应器沉淀区出现大量积泥,若使反应器连续正常运行,需定期从沉淀区排泥。因此, $\rho_{\text{SS}} > 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不利于反应器正常运行和 MAP 形成。有研究也表明^[15]:污水中的 SS 含量不高于 $150 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,才可以用化学沉淀法或结晶法回收磷。

2.3.3 污泥脱水液形成的 MAP 颗粒表征

处理污泥脱水液时,MAP 晶体平均总体积生长率为 $15.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,最大总体积生长率为 $23.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,颗粒生长状况良好。在最优条件 ($\rho_{\text{SS}} = 31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下生成的颗粒形貌如图 10 所示,从图中可以看出,生成的颗粒仍为较规则圆球状,与模拟发酵液形成的 MAP 颗粒相比,实际污泥脱水液形成的颗粒表面较为粗糙,且存在较多空隙,可能的原因是污泥脱水液中杂质较多,阻碍了 PO_4^{3-} -P、 NH_4^+ -N、 Mg^{2+} 的有效接触,放大更高倍数 (500 倍) 可看到,MAP 组成仍为棒状晶体,但与模拟发酵液形成的颗粒相比,晶体附着物增加,且部分晶型不规则。

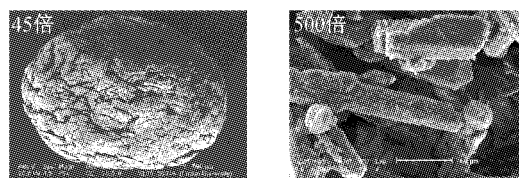


图 10 污泥脱水液形成的鸟粪石颗粒 SEM 图

Fig.10 SEM images of the harvested struvite pellets in the sludge dewatering liquor

MAP 产物中重金属含量很少,镉和汞都未检测出,砷、铅和铬的质量分数也很小,分别为 0.000 7、0.002 1 和 0.009 0,均小于肥料中重金属限值(参见 GB/T 23349—2009),具有回收利用价值。

4 结论

试验采用流化床反应器,通过模拟污泥发酵液得出 MAP 结晶成粒的最佳条件:pH 为 8.2, HRT 为 41 min,进水区上升流速为 $400 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,磷氮摩尔比为 1:6。生成的 MAP 最大粒径在 4~5 mm 之间;最高生长速率为 $18.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;当颗粒生长时间大于 8 d 时,可形成坚硬的外壳,硬度保持在 $(43.8 \pm 1) \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 范围内基本不变;收获的 MAP 纯度都在 97.5% 以上;组成 MAP 颗粒的晶型

呈棒状,以层片状的形式生长,且晶体排列规律、整齐紧密。

利用 MAP 成粒法回收实际污泥脱水液中的磷时发现:高浓度 SS 不利于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Mg^{2+} 去除及 MAP 生长,且培养时间延长不能有效增加各离子去除率及 MAP 平均粒径。生成的 MAP 最大粒径在 2.0~3.2 mm 之间;当 SS 质量浓度低于 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,生成的颗粒纯度在 80% 以上;晶体最大总体积生长速率为 $23.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,生成的颗粒表面存在空隙,且晶体附着物增多,其重金属含量符合国家对化肥中重金属含量的规定。

本试验形成的 MAP 颗粒粒径为毫米级,且硬度高、易于从水中收集、便于运输和使用;应用到污泥液处理中,磷去除率高,形成了品质较好的 MAP,为实际工程中磷的有效回收利用提供了实践基础。

参考文献:

- [1] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等. 磷回收技术的研发现状及发展趋势[J]. 环境科学学报,2010,30(5):897.
HAO Xiaodi, YI Lankai, WANG Chongchen, et al. Situation and prospects of phosphorus recovery techniques [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 897.
- [2] Hutnik N, Kozik A, Mazienczuk A, et al. Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process [J]. *Water Research*, 2013, 47: 3635.
- [3] 沈春花,曾庆玲,李飞,等. 以鸟粪石形式从剩余污泥中回收氮和磷[J]. 华侨大学学报,2013,34(4):429.
SHEN Chunhua, ZENG Qingling, LI Fei, et al. Study of recovery of nitrogen and phosphorus from excess sludge in the form of struvite [J]. *Journal of Huaqiao University*, 2013, 34(4): 429.
- [4] Ali M I, Schneider P A. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(12): 3951.
- [5] Moussa S B, Tlili M M, Batis N, et al. Influence of temperature on struvite precipitation by CO_2 -degassing method [J]. *Crystal Research and Technology*, 2011, 46(3): 255.
- [6] Battistoni P, Paci B, Fatone F, et al. Phosphorus removal from supernatants at low concentration using packed and fluidised-bed reactors [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(17): 6701.
- [7] Le Corre K S, Valsami-Jones E, Hobbs P, et al. Agglomeration of struvite crystals [J]. *Water Research*, 2007, 41(2): 419.
- [8] LI Yongmei, LIU Mingyan, YUAN Zhiwen. Struvite pellet crystallization for nutrient recovery from high-strength ammonia and phosphorus wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(6): 1300.
- [9] Bhuiyan M I H, Mavinic D S, Beckie R D. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 301(6): 1187.
- [10] 张亚雷,杨鸿瑞,周雪飞,等. 鸟粪石-絮凝强化工艺处理鸡粪发酵废水[J]. 同济大学学报:自然科学版,2012,40(2):256.
ZHANG Yalei, YANG Hongrui, ZHOU Xuefei, et al. Treatment of chicken manure fermentation wastewater by struvite-flocculation enhancement technology [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2012, 40(2): 256.
- [11] Hao X D, Wang C C, Lan L, et al. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(8): 1687.
- [12] Korchef A, Saidou H, Amor M B. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO_2 removal: effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 602.
- [13] Le Corre K S, Valsami-Jones E, Hobbs P, et al. Struvite crystallization and recovery using a stainless steel structure as a seed material [J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2449.
- [14] Capdevielle A, Sykorova E, Biscans B, et al. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—determination of the optimal process parameters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245(15): 357.
- [15] 郑雁. 以雪硅钙石为晶种回收废水中磷及其再利用研究[D]. 北京:中国地质大学,2009.
ZHENG Yan. Phosphorus recovery from wastewater tobermorite through seeded crystallization [D]. Beijing, China University of Geosciences, 2009.